SILYL-BUTENE UND -BUTADIENE ÜBER SILYLIERTE YLIDE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Jürgen Kittler
aus Düsseldorf

Düsseldorf 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538105_0059

SILYL–BUTENE UND –BUTADIENE

ÜBER SILYLIERTE YLIDE

INAUGURAL–DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

JÜRGEN KITTLER

aus Düsseldorf

Düsseldorf 1982

1. Berichterstatter : Prof. Dr. L. Birkofer

2. Berichterstatter : Prof. Dr. W. Kuchen

Tag der mündlichen Prüfung : 11. Februar 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 1

Theoretischer Teil

I. Reaktionen mit Trimethylsilylmethylentriphenylphosphoran 3

II. Trimethylsilylethylidentriphenylphosphoran 5

III. Darstellung von 3-Trimethylsilylpropyltriphenylphosphoniumbromid und 4-Trimethylsilylbutyltriphenylphosphoniumbromid 7

IV. Umsetzungen mit 3-Trimethylsilylpropylidentriphenylphosphoran 8

V. Umsetzung mit 4-Trimethylsilylbutylidentriphenylphosphoran 12

VI. Darstellung von 9-(3-Trimethylsilylpropyliden)fluoren 13

VII. Versuche zur Umwandlung von 1-Butenen zu 1,3-Butadienen 14

VIII. Versuche zur Darstellung von Trimethylsilyl-substituierten Dienen 19

IX. Darstellung von trans-3-Trimethylsilyl-2-propenyltriphenylphosphoniumbromid 21

X. Reaktionen mit trans-3-Trimethylsilyl-2-propenylidentriphenylphosphoran 23

XI. Umsetzungen mit 4-Trimethylsilylbutadienen 31

Experimenteller Teil 33

Zusammenfassung 56

Literaturverzeichnis 58

Einleitung

Bei zahlreichen Methoden zur Darstellung von Silakohlenwasserstoffen werden neue Si–C–Bindungen geknüpft. Als Beispiele sollen hier aufgeführt werden

a) die Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Halogensilanen *)

$$R\text{–}MgHal + TMS\text{–}Hal \longrightarrow R\text{–}TMS + MgHal_2$$

b) die meist unter katalytischen Bedingungen ablaufende Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen

Andere Verfahren für die Synthese von Organosilanen bestehen darin, C–C–Verknüpfungen mit funktionellen Organosiliciumverbindungen durchzuführen:

$$TMS\text{–}CH_2\text{–}MgHal + R\text{–}Hal \longrightarrow TMS\text{–}CH_2\text{–}R + MgHal_2$$

Eine der Möglichkeiten zur C–C–Verknüpfung ist die Wittig-Reaktion [1-2]. Unter dieser Reaktion versteht man die Umsetzung eines Alkylidenphosphorans **) mit einem Aldehyd oder Keton. Als Produkte erhält man ein Olefin und ein Phosphinoxid:

*) Im folgenden wird die Trimethylsilyl-Gruppe in Reaktionsgleichungen mit TMS abgekürzt.

**) Alkylidenphosphorane werden, wenn es das Reaktionsverhalten nicht anders erfordert, nur in der mesomeren Ylen–Form dargestellt.

Dabei werden meistens $R^2 = R^3 = R^4$ = Phenyl gewählt, da sonst unter Umständen auch diese Alkylreste das reaktive Zentrum tragen können und somit verschiedene Olefine gebildet werden.

Zur Herstellung eines Alkylidenphosphorans gibt es vielfältige Methoden[3], von welchen sich jedoch eine durch ihre Universalität auszeichnet. Es ist die Umsetzung eines durch nukleophile Substitution leicht zugänglichen Alkyltriphenylphosphoniumhalogenids mit einer starken Base (z.B. Lithiumalkyle, Natriumamid, Natriumbis-(trimethylsilyl)-amid):

$$Ph_3P + R{-}CH_2{-}Hal \longrightarrow (Ph_3{-}P{-}CH_2{-}R)^+ \; Hal^-$$

$$\xrightarrow{-\,HHal} Ph_3P{=}CH{-}R$$

Ihre große Bedeutung hat die Wittig-Reaktion unter anderem darin, nicht nur eine der Methoden zur C–C–Bindungsbildung zu sein, sondern auch gleichzeitig ein neues reaktives Zentrum in Form einer olefinischen Doppelbindung zu liefern.

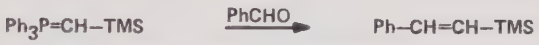
Diese Arbeit nun soll zu den Kenntnissen über die Wittig-Reaktion mit silylierten Yliden beitragen.

Theoretischer Teil

I. Reaktionen mit Trimethylsilylmethylentriphenylphosphoran (1)

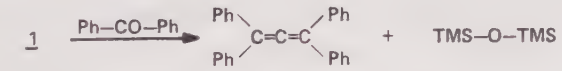
Bis zum Beginn dieser Arbeit gab es nur wenige Veröffentlichungen über silylierte Ylide[4-9], die sich zudem im wesentlichen darauf beschränken, physikalische Daten über solche Verbindungen zu sammeln. Unter dem Aspekt der präparativen Anwendung waren nur zwei Arbeiten interessant, die in ihrem Inhalt widersprüchlich erscheinen:

a) 1 reagiert mit Benzaldehyd zum β-Trimethylsilylstyrol[6] (nur qualitative Beschreibung des Versuchs).

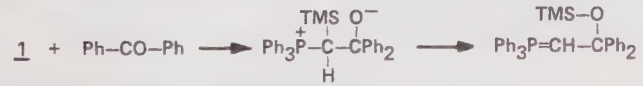


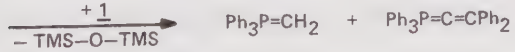
1

b) 1 setzt sich mit Benzophenon um zu Tetraphenylallen und Hexamethyldisiloxan[7].



Schmidbaur[10] macht einen Vorschlag für diesen Reaktionsablauf, der hier kurz wiedergegeben wird:

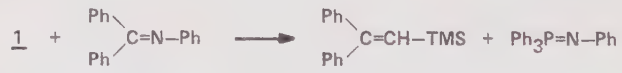




Beide Alkylidenphosphorane reagieren dann mit Benzophenon zu 1,1-Diphenylethen bzw. Tetraphenylallen.

Die letztgenannte Reaktion von 1 mit Benzophenon könnte man wie folgt erläutern: in Konkurrenz zur Bildung der P–O–Bindung, die in älteren Arbeiten als Triebkraft der Wittig-Reaktion bezeichnet wird, tritt die Bildung der Si–O–Bindung, die bei Vergleich der Bindungsenergien begünstigt sein sollte[11]. Ermöglicht wird diese unerwartete Reaktion dadurch, daß sowohl Phosphor als auch Silicium an das reaktive C–Atom des Ylids gebunden sind, denn die Ylide $Ph_3P{=}CH{-}(CH_2)_X{-}TMS$ und als vinyloges $Ph_3P{=}CH{-}CH{=}CH{-}TMS$ verhalten sich, wie später gezeigt, im Sinne der Wittig-Reaktion 'normal'.

Ob die Bindungsenergien Einfluß auf den Reaktionsablauf nehmen, sollte am folgenden Versuch überprüft werden: Ylide ohne α-Proton setzen sich mit N-Phenylaldiminen als heteroanalogen Carbonylverbindungen zu den erwarteten Olefinen und zu N-Phenyltriphenylphosphinimin um[12]. Da die Bildung der P–N– gegenüber der Si–N–Bindung energetisch deutlich bevorzugt ist[11], sollte die Umsetzung von 1, das über kein α-Proton verfügt, mit N–Phenylbenzophenonimin (2) gelingen:



Ein entsprechend durchgeführter Versuch verlief vermutlich wegen zu geringer Carbonylaktivität des Ketimins trotz hoher Temperatur (bis 200°C) und langer Reaktionszeit ohne erkennbaren Umsatz.

Eine neuere Mitteilung[13], daß 1 nach Darstellung mittels Natriumbis-(trimethylsilyl)amid mit Aldehyden zu den silylierten Olefinen reagiert, wobei in unterschiedlicher Menge auch Si–O–Bindungen enthaltende Produkte isoliert werden können, ermöglicht uns eine andere Interpretation: Phosphor und Silicium kon-

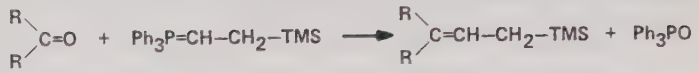
kurrieren um die Bindung zum Sauerstoff. Entscheidend für das Produktverhältnis ist die Aktivität der Carbonylverbindung, die mit 1 umgesetzt wird. Die reaktiven Aldehyde liefern als Hauptprodukt die gewünschten Alkene, die vergleichsweise desaktivierten Ketone dagegen in nicht immer übersichtlicher Reaktionsfolge die unerwünschten Si–O–Verbindungen[10, 13].

Eine interessante Analogie zu dem Verhalten von 1 gegenüber Ketonen findet man bei der Umsetzung von Benzoyltrimethylsilan mit Methylentriphenylphosphoran (3)[14]:

Wiederum erhält man ein Siloxy-Produkt, wobei jedoch die Trimethylsilyl-Gruppe im Unterschied zu oben ursprünglich an die Carbonylgruppe und nicht an das Ylid gebunden ist.

II. 2-Trimethylsilylethylidentriphenylphosphoran (4)

Mit dem bisher besprochenen silylierten Ylid 1 erhält man bei normalem Reaktionsablauf Vinylsilane. Die präparativ mindestens genauso bedeutsamen Allylsilane[15] sollten nach den bisherigen Ausführungen durch Umsetzung von Carbonylverbindungen mit dem entsprechenden Alkylidentriphenylphosphoran 4 leicht zugänglich sein, da die Trimethylsilyl-Gruppe hier nicht mehr am Reaktionszentrum partizipiert und somit eine normale Wittig-Reaktion zu erwarten ist.

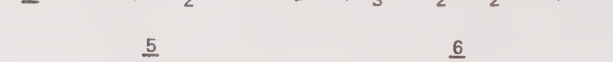


4

Das zur Darstellung des Ylids 4 benötigte Phosphoniumsalz ist aber leider nicht auf dem üblichen Weg zu erhalten:

Die thermisch nicht stabilen β-Halogenalkylsilane reagieren in Gegenwart von Nukleophilen zu Olefinen und Alkylhalogensilanen[16].

Dieses Problem wurde erst vor wenigen Jahren durch Alkylierung von Methylentriphenylphosphoran (3) mit Iodmethyltrimethylsilan (5) gelöst[17], ein Reaktionstyp, der durchaus schon einige Zeit bekannt war[18].



5 6

Das so dargestellte 2-Trimethylsilylethyltriphenylphosphoniumiodid (6) wird ohne Isolierung mit Basen zum Ylid 4 umgewandelt, das ohne Einschränkung bei Wittig-Reaktionen eingesetzt werden kann[17].

Die Bedeutung dieses neuen Zugangs zu Allylsilanen wird dadurch kenntlich gemacht, daß das Phosphoniumsalz 6 heute kommerziell zu erwerben ist.

III. Darstellung von 3-Trimethylsilylpropyltriphenylphosphoniumbromid (15) und 4-Trimethylsilylbutyltriphenylphosphoniumbromid (16)

Bei den von uns durchgeführten Untersuchungen stand nun zuerst die Frage im Mittelpunkt, ob ω-Trimethylsilyalkylidentriphenylphosphorane eine normale Wittig-Reaktion eingehen, wenn die Trimethylsilyl-Gruppe nicht mehr direkt an das Reaktionszentrum gebunden ist:

$$TMS-(CH_2)_X-CH=PPh_3$$

4 (X = 1) ; 7 (X = 2) ; 8 (X = 3)

Da in der Zwischenzeit Seyferth und Mitarbeiter[17] zeigen konnten, daß 2-Trimethylsilylethylidentriphenylphosphoran (4) für Carbonylolefinierungen universell anwendbar ist, untersuchten wir, ob auch Silylalkylidenphosphorane wie 3-Trimethylsilylpropylidentriphenylphosphoran (7) und 4-Trimethylsilylbutylidentriphenylphosphoran (8) zu Carbonylolefinierungen herangezogen werden können. Die diesen Yliden zugrunde liegenden Phosphoniumsalze 15 und 16 erhält man durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit 3-Trimethylsilylpropylbromid (13) und 4-Trimethylsilylbutylbromid (14), die nach den Vorschriften von Speier[19] und Sommer und Mitarbeitern[20] aus 3-Chlorpropanol (9) bzw. 4-Chlorbutanol (10) synthetisiert werden. Dabei läuft die Reaktion von 3-Chlorpropyltrimethylsilylether (11) und 4-Chlorbutyltrimethylsilylether (12) mit Natrium vermutlich in der Art der Wurtz-Fittig-Reaktion über die Trimethylsiloxyalkylnatriumverbindungen ab. Solche metallorganischen Verbindungen sollten wie Grignard-Verbindungen in der Lage sein, an Trimethylsilylalkylethern den Alkoxyrest durch einen Alkylrest zu substituieren.

$$HO-(CH_2)_X-Cl \xrightarrow{(TMS)_2NH} TMS-O-(CH_2)_X-Cl \xrightarrow{Na}$$

9 (X = 3); 10 (X = 4) 11 (X = 3); 12 (X = 4)

$$TMS-(CH_2)_X-OH \xrightarrow{PBr_3} TMS-(CH_2)_X-Br$$

13 (X = 3); 14 (X = 4)

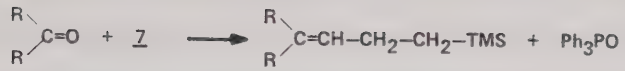
$$\xrightarrow{PPh_3} (TMS-(CH_2)_3-PPh_3)^+ Br^- \quad \text{bzw.} \quad (TMS-(CH_2)_4-PPh_3)^+ Br^-$$

15 16

Die Bromide wurden gewählt, weil die Alkylchloride zu langsam mit Triphenylphosphin reagieren und die Phosphoniumiodide sich zu leicht zersetzen.

IV. Umsetzungen mit 3-Trimethylsilylpropylidentriphenylphosphoran (7)

Für die Umsetzungen mit dem Ylid 7, das mittels Butyllithium aus dem Phosphoniumsalz 15 hergestellt wurde, verwandten wir Ketone, die unserer Meinung nach exemplarisch für die Reaktivitätsabstufungen der üblicherweise eingesetzten Aldehyde und Ketone sind und so eine generelle Aussage über das Reaktionsverhalten von 7 zulassen. Unsere Auswahl umfaßte Aceton (17) und Cyclohexanon (18) als aliphatische und Benzophenon (19) und Fluorenon (20) als aromatische Ketone. Die Synthesen mit 17 - 19 lassen sich durch folgende Reaktionsgleichung wiedergeben:

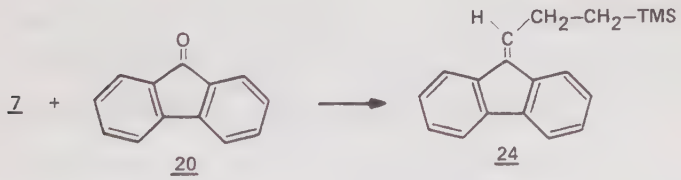


17 – 19 21 – 23

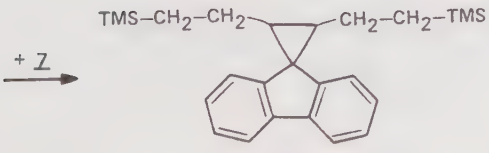
Keton	R	Olefin
17	Methyl	21
18	Pentamethylen	22
19	Phenyl	23

Die Strukturen von 2-Methyl-5-trimethylsilylpent-2-en (21), (3-Trimethylsilylpropyliden)cyclohexan (22) und 1,1-Diphenyl-4-trimethylsilylbut-1-en (23) wurden durch analytische und spektroskopische Daten bestätigt. Die Ausbeuten lagen bei 60 - 75 % und bewegten sich damit in den bei Wittig-Reaktionen erzielbaren Grenzen.

Die auf den ersten Blick ungewöhnlich erscheinende Reaktion von 7 mit 20 läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:



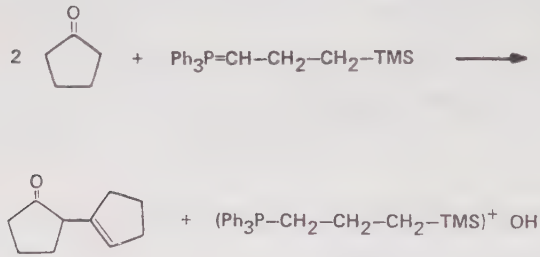
20 24



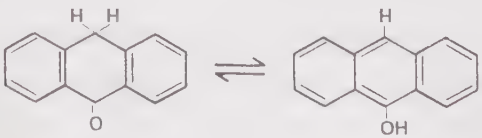
25

Das intermediär entstehende 9-(3-Trimethylsilylpropyliden)fluoren (24), eigentlich als Produkt erwartet, addiert sehr schnell an seine aktivierte Doppelbindung weiteres 7 und ergibt unter Eliminierung von Triphenylphosphin 2,3-Bis-(2-trimethylsilylethyl)-spiro [cyclopropan-1,9'-fluoren] (25). Dieses steht im Einklang mit früheren Befunden[21].

Zu weiteren Umsetzungen mit 7 sei erwähnt, daß die Reaktion mit Cyclopentanon aufgrund der im Vergleich zum Cyclohexanon erleichterten Enolatbildung fast ausschließlich zum Aldolkondensationsprodukt führt, wobei 7 als Protonenakzeptor fungiert.

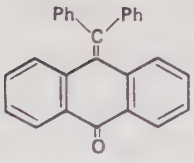


In der Reihe der aromatischen Ketone lag es natürlich nahe, neben Benzophenon und Fluorenon auch 10-Anthron (26) einzusetzen. Bei entsprechenden Versuchen konnten wir aber kein erwartetes Produkt nachweisen. Als Ursache für das Mißlingen vermuteten wir die Acidität der Protonen in 9-Position, zumal bekannt ist, daß 26 unter Basenkatalyse in das tautomere 10-Anthranol (27) umgewandelt werden kann[22].



26 27

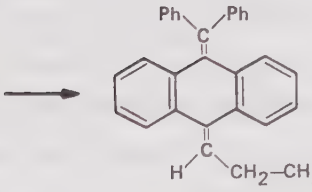
Zur Unterstützung unserer Annahme war es nötig, ein Derivat von 26 einzusetzen, bei dem beide entsprechenden Protonen substituiert sind. Als leicht zugänglich und für unsere Zwecke geeignet erwies sich das 9-(Diphenylmethylen)-10-anthron (Anthrafuchson, 28), das man aus 26 und Dichlordiphenylmethan erhält[23,24]. Die Umsetzung mit 7 verlief erfolgreich und ergab nach säulenchromatographischer Trennung das 9,10-Dihydro-9-(diphenylmethylen)-10-(3-trimethylsilylpropyliden)-anthracen (29) in Form von weißen Kristallen. Die Struktur wurde durch Elementaranalyse und spektroskopische Untersuchungen bestätigt.



28

\+ $TMS–CH_2–CH_2–CH=PPh_3$

7

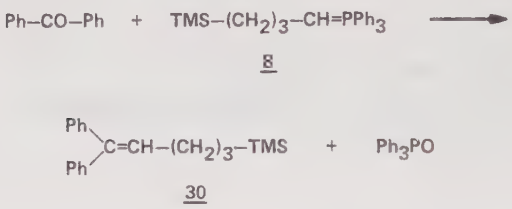


\+ Ph_3PO

29

V. Umsetzung mit 4-Trimethylsilylbutylidentriphenylphosphoran (8)

Unsere Versuche mit 3-Trimethylsilylpropylidentriphenylphosphoran (7) belegen, daß dieses Ylid ohne Verlust der Trimethylsilyl-Gruppe und somit in der üblichen Weise reagiert. Damit nun die allgemeine Aussage, daß die ω-Trimethylsilylalkylidentriphenylphosphorane im Sinne der Wittig-Reaktion 'normal' reagieren, zulässig wird, setzten wir noch 4-Trimethylsilylbutylidentriphenylphosphoran (8) mit Benzophenon um, denn gerade bei der Reaktion mit diesem Keton war erstmals das ungewöhnliche Verhalten des Ylids 1 beobachtet worden.

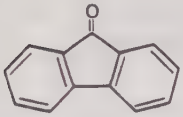


Wir erhielten in guter Ausbeute 1,1-Diphenyl-5-trimethylsilyl-1-penten (30), dessen Struktur durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert wurde.

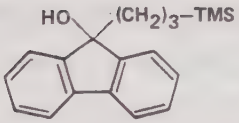
Somit ist sicherlich der Schluß erlaubt, daß ω-Trimethylsilylalkylidentriphenylphosphorane, mit Ausnahme von 4 nach den üblichen Methoden darstellbar, mit Carbonylverbindungen generell ohne Verlust der Trimethylsilyl-Gruppe reagieren.

VI. Darstellung von 9-(3-Trimethylsilylpropyliden)fluoren (24)

Das durch Wittig-Reaktion nicht zugängliche Fluorenderivat 24 erhielten wir durch Addition von 3-Trimethylsilylpropylmagnesiumbromid an Fluorenon und anschließende Dehydratisierung des so enstandenen 9-(3-Trimethylsilylpropyl)-9-fluorenol (31).

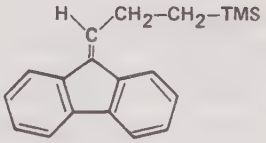


+ $TMS-(CH_2)_3-Mg-Br$ ⟶



31

$-H_2O$ ⟶

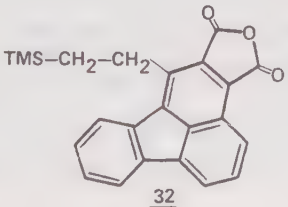


24

Dibenzofulvene wie 24 verhalten sich gegenüber elektronenarmen Olefinen unter Beteiligung eines aromatischen π-Elektronenpaares als konjugierte Diene[25]. So konnten wir in einer [4+2]-Cycloaddition 24 mit Maleinsäureanhydrid umsetzen. Das nicht faßbare Zwischenprodukt wurde unter Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel zum 1-(2-Trimethylsilylethyl)fluoranthen-2,3-dicarbonsäureanhydrid (32) dehydriert.

24 +

Dehydr. ⟶

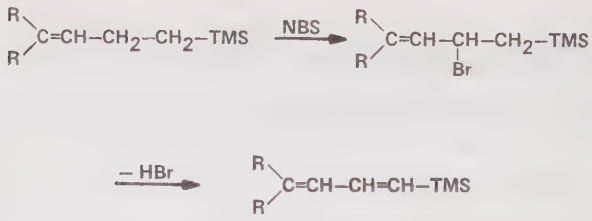


32

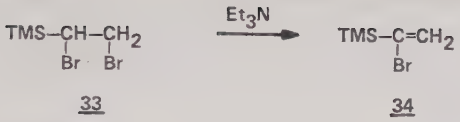
Die Strukturen der Verbindungen 24, 31 und 32 konnten elementaranalytisch und spektroskopisch identifiziert werden.

VII. Versuche zur Umwandlung von 1-Butenen zu 1,3-Butadienen

Als nächstes verfolgten wir das Ziel, die zuvor synthetisierten 1,1-Dialkyl-4-trimethylsilyl-1-butene 21 - 24 durch geeignete Methoden in die entsprechenden 1,1-Dialkyl-4-trimethylsilyl-1,3-butadiene umzuwandeln. Ein möglicher Weg dazu schien uns die Bromierung von 21-24 mit N-Bromsuccinimid, worauf aus den Allylbromiden unter Eliminierung von Bromwasserstoff die Diene entstehen sollten.



Schwierigkeiten erwarteten wir bei der Abspaltung von HBr aus den Allylbromiden, denn sie sind β-Bromalkylsilane, die unter Einwirkung von Nukleophilen sehr leicht Trimethylbromsilan eliminieren. Als Lösung war vorgesehen, die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Dehydrobromierung von 1,2-Dibromethyltrimethylsilan (33) zu α-Bromvinyltrimethylsilan (34) zu wählen.



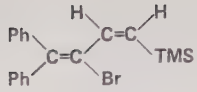
33 34

Bei dieser Reaktion hatten Ottolenghi und Mitarbeiter [26] gefunden, daß sie nur bei Zimmertemperatur und ohne Lösungsmittel zu befriedigenden Ausbeuten führt.

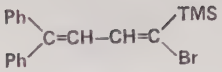
Wir wählten 1,1-Diphenyl-4-trimethylsilyl-1-buten (23) für unsere Versuche aus, da es im Gegensatz zu 21 und 22 nur über eine Allylstellung verfügt; die Allylprotonen von 24 dagegen sind nur schwierig radikalisch, wohl aber leicht mit Basen abstrahierbar.

Die Umsetzung von 23 mit N-Bromsuccinimid führte überraschenderweise zu dem Feststoff 37, der um zwei Masseneinheiten leichter war als das erwartete Allylbromid. Die Identifizierung von 37 soll im folgenden erläutert werden.

Die massenspektroskopisch ermittelte Molekülmasse erlaubt auszusagen, daß 37 zwei Wasserstoffatome weniger besitzt als das ensprechende Allylbromid. Unter der sicherlich berechtigten Voraussetzung, daß das Gerüst des Moleküls durch die Reaktion nicht verändert worden ist, kommen als Struktur ein Allen und drei isomere 1,3-Butadiene in Frage. Die ^{1}H-NMR-Spektroskopie ergab für die zwei zur Strukturaufklärung relevanten Protonen jeweils ein Dublett bei δ = 7.15 ppm und 6.85 ppm mit der Kopplungskonstanten J = 11 Hz. Aufgrund dieser Kopplungskonstanten scheiden das Allen und eines der drei Butadiene als mögliche Alternativen aus[27,28]. Es verbleiben somit zwei Isomere, nämlich cis-2-Brom-1,1-diphenyl-4-trimethylsilyl-1,3-butadien (35a) und (E/Z)-4-Brom-1,1-diphenyl-4-trimethylsilyl-1,3-butadien (35b).



35a

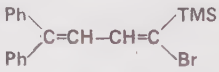


35b

Ein Reaktionsweg für das Entstehen von 35a erscheint uns unter mechanistischen Aspekten sehr unwahrscheinlich, während für 35b eine sinnvolle Reaktionsfolge konzipiert werden kann. Das bei der Bromierung wohl primär entstehende Radikal 36a isomerisiert zum Radikal 36b.

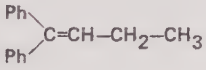
36a 36b

Das Diphenylvinylmethylradikal 36b sollte in ähnlichem Maße stabilisiert sein wie das bekannte Triphenylmethylradikal. In einer Folgereaktion wäre eine 1,4-Dibromierung denkbar, deren Produkt extrem leicht Bromwasserstoff eliminieren sollte[29]. Als Endprodukt ist dann nur 35b zu erwarten. Somit muß die Struktur von 37 mit dem Vorschlag 35b identisch sein.

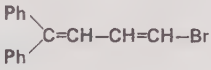


35b ≡ 37

Bei dem ungewöhnlichen Verhalten von 23 gegenüber N-Bromsuccinimid (38) lag es natürlich nahe, Reaktionen von ähnlichen Verbindungen mit 38 unter diesem Aspekt zu untersuchen. So findet man in einer Arbeit von Ziegler und Mitarbeitern[30], daß 1,1-Diphenyl-1-buten (39) mit 38 zu 3-Brom-1,1-diphenyl-1-buten reagiert. Bei der Reproduktion dieses Versuches erhielten wir ein anderes Produkt, das unsere vorherigen Ergebnisse nur bestätigte. Neben 1,1-Diphenyl-1,3-butadien und 1,1-Diphenylbut-1-en-3-in, die durch GC-gekoppeltes Massenspektrum nachgewiesen wurden, war das Hauptprodukt ein um zwei Masseneinheiten leichteres Bromid als erwartet, analog zu deuten als cis/trans-4-Brom-1,1-diphenyl-1,3-butadien (40).



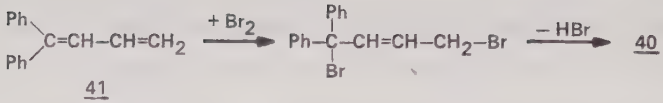
39



40

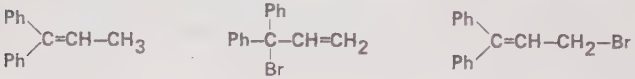
Das komplexe ^{1}H-NMR-Spektrum von dem nicht analysenrein isolierbaren 40 zeigt wiederum ein Dublett bei δ = 6.2 ppm mit J = 10.5 Hz. Das diese Kopplung bewirkende Proton zeigt eine kompliziertere Aufspaltung, da es mit einem weiteren olefinischen Proton koppelt, das cis- und trans-ständig zu diesem ist (Isomerengemisch).

Eine weitere Bestätigung für die Struktur von 40 erhielten wir durch die Umsetzung von 1,1-Diphenyl-1,3-butadien (41) mit elementarem Brom. Das nach dem Einengen mit dem Rotationsverdampfer erhaltene Produkt zeigte das gleiche ^{1}H-NMR-Spektrum wie 40. Dieses Verhalten ist so zu deuten, daß einer 1,4-Bromaddition eine 1,4-HBr-Eliminierung zum 4-Brom-1,1-diphenyl-1,3-butadien (40) folgt. Eine nicht auszuschließende 3,4-Bromaddition würde ebenfalls unter HBr-Eliminierung zu 40 führen.



41

Ein weiteres Indiz in dieser Beweiskette sollte das Produkt aus der Umsetzung von 1,1-Diphenyl-1-propen (42) mit NBS sein, da hier nach dem vorgeschlagenen Mechanismus nur 3-Brom-3,3-diphenyl-1-propen (43) entstehen sollte.

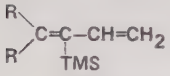


42 43 44

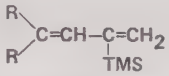
Ziegler [30] beschrieb diese Reaktion schon als ungewöhnlich träge und langsam, was ja durch die Häufung von großen Substituenten am C_3-Atom zu erklären wäre. Erhalten wurde letztendlich nach mühsamer Aufarbeitung aber nur 3-Brom-1,1-diphenyl-1-propen (44), was allerdings im Einklang steht mit der von Valkanas und Waight[31] beobachteten Allylumlagerung von 3-Chlor-3-phenyl-1-propen zu 3-Chlor-1-phenyl-1-propen.

VIII. Versuche zur Darstellung von Trimethylsilyl-substituierten Dienen

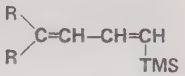
Unser nächstes Ziel war, mittels der Carbonylolefinierung silylierte Diene darzustellen. Aufgrund der vielseitigen präparativen Verwendbarkeit dieser Verbindungen schien uns diese Aufgabe besonders lohnend. In Frage kommen dafür drei verschiedene Stellungsisomere, nämlich 2-Trimethylsilylbutadiene 45, 3-Trimethylsilylbutadiene 46 und 4-Trimethylsilylbutadiene 47.



45

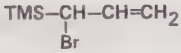


46



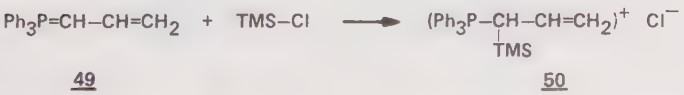
47

Will man die Butadiene 45 mittels Wittig-Reaktion herstellen, so steht zwangsläufig die Darstellung des bisher noch nicht beschriebenen (1-Brom-2-propenyl)trimethylsilans (48) an.



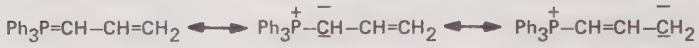
48

Die Allylbromierung von Allyltrimethylsilan mit N-Bromsuccinimid führte zu einer Reihe von Produkten, von denen jedoch keines als 48 identifiziert werden konnte. In Anlehnung an die Methode von Seyferth und Mitarbeitern[17] lag es nahe, durch die Umsetzung von Allylidentriphenylphosphoran (49) mit Trimethylchlorsilan zu dem gewünschten 1-Trimethylsilyl-2-propenyltriphenylphosphoniumchlorid (50) zu gelangen.



49 50

Eine entsprechende Durchführung der Reaktion, d.h. weitere Umsetzung von 50 mit einer Base und anschließend mit einer Carbonylverbindung, ergab nicht das erwartete 2-Trimethylsilylbutadien 45, vielmehr erhielten wir das 4-Trimethylsilylbutadien 47. Die Erklärung für dieses Verhalten ist gegeben, wenn man in Betracht zieht, daß die obige mesomere Form des Ylids 49 nur eine der Möglichkeiten für die Beschreibung der Elektronenstruktur ist.

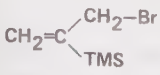


49 49a 49b

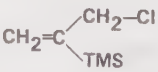
In den Formen 49 und 49a ist ein Angriff der voluminösen Trimethylsilyl-Gruppe auf das α-C-Atom aus sterischen Gründen erschwert, während bei 49b dieser Effekt nicht zum Tragen kommen kann und so nur am γ-C-Atom substituiert wird. Über analoge Ergebnisse berichtet Bestmann[32] bei der Umsetzung von Allylidentriphenylphosphoran (49) mit Chlorameisensäureethylester.

An dieser Stelle brachen wir unsere Versuche zur Darstellung von 48 bzw. 50 ab, zumal bekannt wurde, daß zwar die Synthese von (1-Chlor-2-propenyl)trimethylsilan, das an Stelle von 48 einsetzbar wäre, gelungen war, dieses sich jedoch trotz intensiver Bemühungen nicht von Isomeren befreien ließ[33].

Aufbaumolekül für die Verbindungsklasse der 3-Trimethylsilylbutadiene 46 sollte das 3-Brom-2-trimethylsilyl-1-propen (51) sein.



51



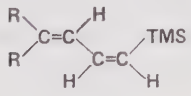
52

Von drei Verfahren, die sich an schon bekannte Methoden zur Darstellung von 52 orientierten, schieden zwei aus, da sie wegen Trennproblemen nicht auf molare Mengen übertragbar waren[26, 34-35]. Der dritte Weg, die Hydrosilylierung von Propargylbromid mit Trimethylsilan in Gegenwart von Hexachloroplatinsäure, war der eleganteste, da er stereospezifisch in einer Einstufenreaktion 51 ergeben sollte. Die Reaktion geriet jedoch im Autoklaven trotz milder Bedingungen mehrfach außer Kontrolle. Eine Reproduktion des Versuches mit Propargylchlorid[36] gelang ebenfalls mehrfach nicht. Aufkommende Zweifel an diesem Verfahren wurden dadurch genährt, daß die Referenzliteratur sowohl im Original als auch in der englischen Übersetzung[34] nicht den zitierten Inhalt hat.

Weitere Versuche zur Darstellung von 51 wurden nicht unternommen.

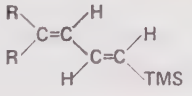
IX. Darstellung von trans-3-Trimethylsilyl-2-propenyltriphenylphosphoniumbromid (56)

Bei der Syntheseplanung für die Darstellung der 4-Trimethylsilylbutadiene 47 fällt sofort auf, daß zwei geometrische Isomere möglich sind, nämlich das cis- und das trans-Dien.



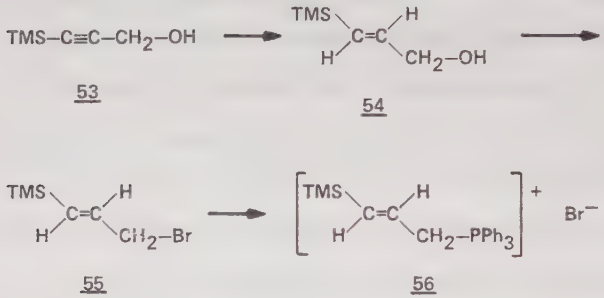
cis

47



trans

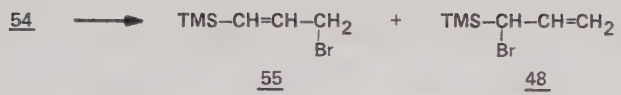
Wir interessierten uns aus Gründen, die später kurz dargelegt werden, in erster Linie für die trans-4-Trimethylsilylbutadiene. Die Problematik der Darstellung des entsprechenden Phosphoniumsalzes 56 soll im folgenden kurz diskutiert werden.



1-Trimethylsilyl-1-propin-3-ol (53) erhielten wir über die Digrignardierung von Propargylalkohol, Umsetzung mit Trimethylchlorsilan und anschließende vorsichtige Hydrolyse des Silylethers[37].

Bei der Reduktion von 53 zu trans-1-Trimethylsilyl-1-propen-3-ol (54) mit Lithiumaluminiumhydrid, auf diese Weise sind prinzipiell Propargylalkohole reduzierbar[38], ist unbedingt darauf zu achten, daß die von uns geänderten Bedingungen und molaren Verhältnisse[39] eingehalten werden, da sonst entstehender gesättigter Alkohol hier oder nach den weiteren Umwandlungen nur schwierig abzutrennen ist.

Die nächste Stufe, die nukleophile Substitution von 54 zu trans-3-Brom-1-trimethylsilyl-1-propen (55) erwies sich als sehr problematisch, da Alkohole nur unter 'sauren Bedingungen' substituiert werden können, jedoch unter eben diesen Bedingungen vinylische Trimethylsilyl-Gruppen leicht elektrophil substituiert werden. Hinzu kommt, daß das Molekül ja ohne weiteres auch noch einer Allylumlagerung unterliegen kann.

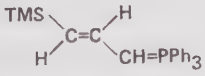


55 48

Das Resümee vieler Versuche war, 54 in der Kälte mit Phosphortribromid in Gegenwart von Pyridin umzusetzen. Das Produkt wird ohne besondere Aufarbeitung aus dem Reaktionskolben im Wasserstrahlvakuum destilliert, das anfallende Isomerengemisch versetzt man sofort mit der äquivalenten Menge Triphenylphosphin in Toluol und rührt unter Lichtausschluß 12 - 14 Stunden bei Zimmertemperatur. Das so erhaltene trans-3-Trimethylsilyl-2-propenyltriphenylphosphoniumbromid (56) ist isomerenfrei und analysenrein.

X. Reaktionen mit trans-3-Trimethylsilyl-2-propenylidentriphenylphosphoran (57)

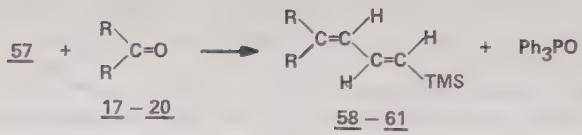
Versetzt man eine Suspension von 56 in Ether mit Butyllithium, so erhält man eine tief dunkelrote Lösung von trans-3-Trimethylsilyl-2-propenylidentriphenylphosphoran (57).



57

Die starke Farbvertiefung von 57 im Vergleich mit dem Ylid 7 läßt sich leicht durch die Konjugation erklären.

57 wurde mit den gleichen Ketonen 17 - 20 umgesetzt, die auch im Abschnitt IV bei den Reaktionen mit 3-Trimethylsilylpropylidentriphenylphosphoran (7) verwandt worden waren.



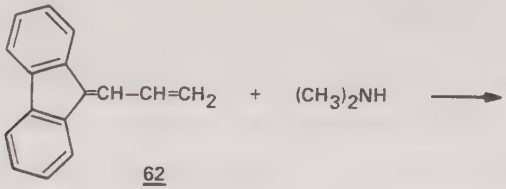
Keton	R	Butadien
17	Methyl	58
18	Pentamethylen	59
19	Phenyl	60
20	2,2'-Diphenylen	61

Die erstmals dargesteliten Verbindungen trans-4-Methyl-1-trimethylsilyl-1,3-pentadien (58), trans-(3-Trimethylsilyl-2-propenyliden)cyclohexan (59), trans-1,1-Diphenyl-4-trimethylsilyl-1,3-butadien (60) und trans-9-(3-Trimethylsilyl-2-propenyliden)fluoren (61) wurden durch ihre IR-, ^{1}H-NMR- und Massen-Spektren identifiziert.

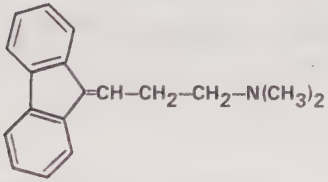
Besondere Beachtung verdient dabei das Entstehen von 61, denn normalerweise reagiert Fluorenon mit Yliden zu Spiroverbindungen wie 25. Bestmann[21] hat gefunden, daß bei der Umsetzung von Yliden mit aktivierten Doppelbindungen, worunter auch die Fulven-Doppelbindungen fallen, in Abhängigkeit von den elektronischen Effekten der Alkylidensubstituenten unterschiedliche Produkte erhalten werden. Das heißt, wenn aufgrund der Struktur des Ylids kein Cyclopropanderivat gebildet wird, so sollte ein Fulven ein Ylid addieren und nach Protonenwanderung ein neues Ylid bilden.

Wir erhielten jedoch auch bei molarem Überschuß von 57 einzig 61 als Produkt. Unsere Schlußfolgerung war, daß die Trimethylsilyl-Gruppe die Polarität und damit die Aktivierung der endständigen Doppelbindung beseitigt bzw. so stark abschwächt, daß eine Weiterreaktion von 61 verhindert wird.

Interessant ist hier ein Vergleich mit 9-(2-Propenyliden)fluoren (62). Nach den Berechnungen von Lo und Whitehead[40] ist die endständige Doppelbindung von 62 polarer als die mit ihr in Konjugation stehende und ebenso polarer als die Doppelbindung von 9-Methylenfluoren. Eine Bestätigung dafür erhält man durch die unter sehr milden Bedingungen ohne Katalysator ablaufende Reaktion von 62 mit Dimethylamin[41]:

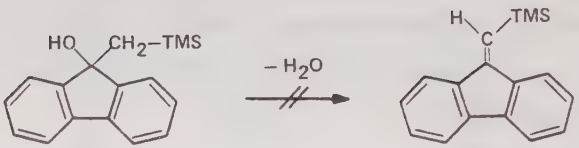


62



Nukleophile Additionen gelingen bei 9-Methylenfluoren nur mit stärkeren Basen, wie es zum Beispiel die Ylide sind. Deshalb sollte der desaktivierende Einfluß der Trimethylsilyl-Gruppe bei 61 überprüft werden durch Einwirken eines Ylids auf 9-(Trimethylsilylmethylen)fluoren (64), wobei dann eben keine Reaktion eintreten sollte. Da 64 aus den in Abschnitt I aufgeführten Gründen nicht aus Fluorenon (20) und Trimethylsilylmethylentriphenylphosphoran (1) synthetisierbar ist, hatten wir geplant, über 9-(Trimethylsilylmethyl)-9-fluorenol (63) aus 20 und der Grignard-Verbindung von Chlormethyltrimethylsilan durch Dehydratisierung zu 64 zu gelangen.

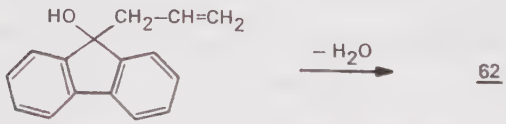
20



63 64

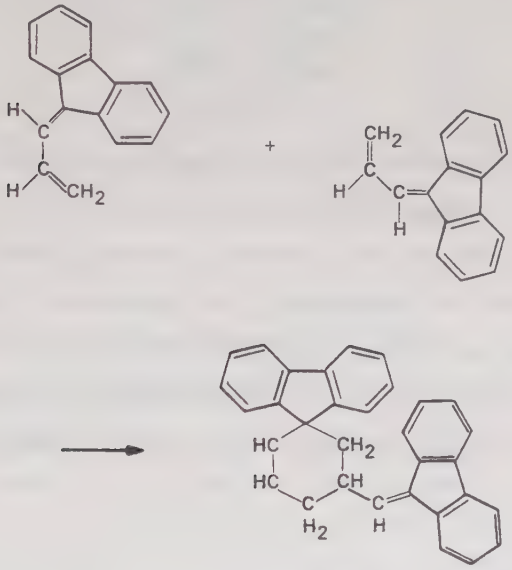
Trotz Anwendung aller üblichen Varianten zur Dehydratisierung von Alkoholen gelangten wir einzig zu 9-Methylenfluoren, da 63 als β-Trimethylsilylalkohol aus den bekannten Gründen [16] Hexamethyldisiloxan eliminiert. So waren wir leider gezwungen, auf die Überprüfung des vermuteten Effektes der Trimethylsilyl-Gruppe auf aktivierte Doppelbindungen zu verzichten.

Bei dem Versuch zur Darstellung von 62 als Vergleichssubstanz gelangten wir zu einer interessanten Verbindung. Da uns die in der Literatur beschriebenen Synthesemethoden[41,42] zu aufwendig waren und eine Darstellung aus Fluorenon und Allylidentriphenylphosphoran nicht gelingt, wollten wir 62 durch Dehydratisierung von 9-Allyl-9-fluorenol (65) mit Kaliumdisulfat erhalten.



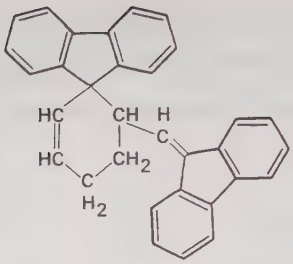
65 62

Durch die bei diesem Verfahren notwendigen hohen Temperaturen kam es jedoch zu einer Folgereaktion, deren Produkt 66 erst durch Doppelresonanzexperimente mit dem Kernresonanzspektrometer identifiziert werden konnte.



66

Die erste wichtige Information erhielten wir aus dem Massenspektrum, wonach 66 die doppelte Molekülmasse von 62 hat. Zwischen den Signalen für die Molekülmasse und der halben Molekülmasse findet man keine Bruchstücke, so daß man sicherlich 66 als Dimeres von 62 bezeichnen darf. Eine sinnvolle Dimerisierung kann bei Betrachtung des Moleküls nur eine Cycloaddition sein. Unter Berücksichtigung aller denkbaren Kombinationen von [2+2] - und [4+2] -Cycloadditionen verbleiben zwei Molekülvorschläge 66 und 66a, die der Bedingung von drei Vinylprotonen aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum genügen.



66a

Einen schlüssigen Beweis dafür, daß die vorgeschlagene Struktur 66 die richtige ist, erhält man bei Doppelresonanzexperimenten mit dem Kernresonanzspektrometer. Bei dieser speziellen Anwendung der Kernresonanzspektroskopie strahlt man mit einem Hilfssender die Resonanzfrequenz einer Protonengruppe ein, wodurch die Kopplung dieser Protonen mit benachbarten Protonen aufgehoben wird. Um dies für unseren Fall zu erläutern, bilden wir den aliphatischen Teil des Moleküls noch einmal in vergrößertem Maßstab ab und zeigen dazu das ^{1}H-NMR-Spektrum.

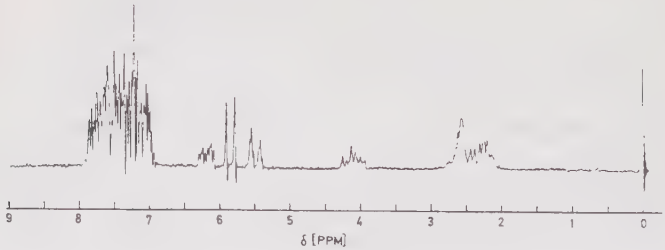
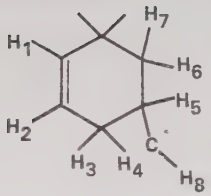


Abb. 1 : 80 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 5-(9-Fluorenylidenmethyl)-spiro-[cyclohex-2-en-1,9'-fluoren] (66)

Die Integration ordnet den vier Multipletts zwischen δ = 4 ppm und 6 ppm jeweils ein Proton und den beiden Multipletts zwischen δ = 2 ppm und 3 ppm je zwei Protonen zu.



Strahlt man nun in die Resonanzfrequenz des Multipletts bei δ = 2.65 ppm (H_3/H_4) ein, so reduzieren sich die Multipletts bei δ = 6.25 ppm (H_2) und δ = 5.5 ppm (H_1) zu Dubletts mit der Kopplungskonstanten J = 10 Hz, und die Aufspaltung des Multipletts bei δ = 4.2 ppm (H_5) vermindert sich ebenfalls. Da die Kopplungskonstante für die Kopplung von H_3/H_4 mit H_2 größer sein muß als mit H_1, kann man daher H_2 dem stärker aufgespaltenen Signal bei δ = 6.25 ppm zuordnen.

Das Proton H_5 bewirkt die Dublettierung des Fulvenprotons H_8 (δ = 5.8 ppm; J = 9.5 Hz). Einstrahlung in die Resonanzfrequenzen von H_6/H_7 (m; δ = 2.3 ppm) und von H_3/H_4 reduziert in beiden Fällen die Aufspaltung von H_5.

Zur Verdeutlichung der Ergebnisse werden die einzelnen Werte noch einmal tabellarisch zusammengefaßt. Zusätzlich zeigen wir auch das Doppelresonanz-^{1}H-NMR-Spektrum.

Protonen	Multiplett bei δ = ppm	Einstrahlung in die Resonanzfrequenz vermindert Aufspaltung der Protonen
H_1	5.5	
H_2	6.25	
H_3, H_4	2.65	H_1, H_2, H_5
H_5	4.2	H_8
H_6, H_7	2.3	H_5
H_8	5.8	

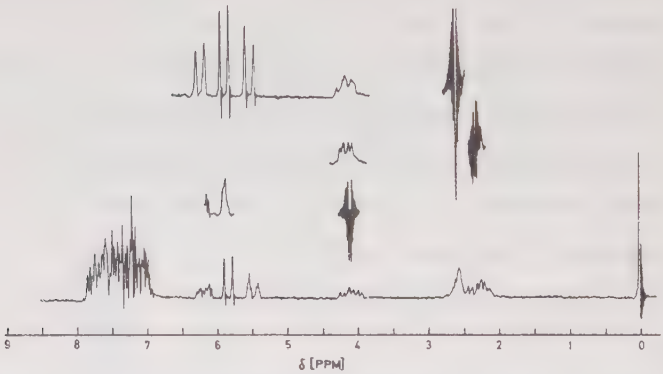


Abb. 2 : Doppelresonanz-^{1}H-NMR-Spektrum von 66

Mit dieser Methode konnten wir also beweisen, daß 66 das 5-(9-Fluorenyliden-methyl)-spiro[cyclohex-2-en-1,9'-fluoren] ist. Als weiteres wichtiges Resultat kann man allen Protonen mit Sicherheit die entsprechenden Resonanzsignale im 'normalen' Spektrum zuordnen.

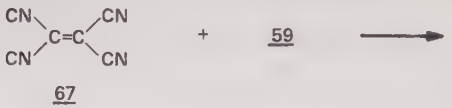
XI. Umsetzungen mit 4-Trimethylsilylbutadienen

Natürlich taucht die Frage auf, welche präparative Bedeutung den trans-4-Trimethylsilylbutadienen zukommt. Unter den vielen Reaktionen, die ein Dien eingehen kann, scheint uns für den präparativen Chemiker die Diels-Alder-Reaktion eine der wichtigsten zu sein. Die mit trans-3-Trimethylsilyl-2-propenylidentriphenylphosphoran (57) synthetisierbaren trans-4-Trimethylsilyl-1,3-butadiene sind im Sinne der klassischen Diels-Alder-Reaktion reaktive Diene, wobei man den Trimethylsilyl-Gruppen aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften einen aktivitätssteigernden Effekt zusprechen darf.

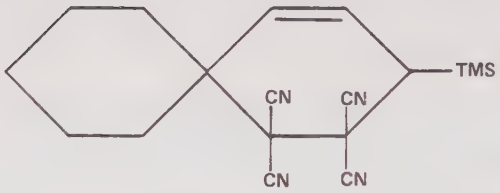
Bei Syntheseplanungen muß man berücksichtigen, daß die Trimethylsilyl-Gruppe ein sterisch anspruchsvoller Substituent ist, so daß unter Umständen eine Reaktion an Trimethylsilyl-substituierten Zentren erschwert oder gar verhindert werden kann. Bei [4+2]—Cycloadditionen ist von cis-1-Alkylbutadienen bekannt, daß bei Zunahme der Raumerfüllung des Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit stark abnimmt und daß mit cis-5,5-Dimethylhexa-1,3-dien ('t-Butylbutadien') keine Reaktion mehr beobachtet wird[43], während die trans-Isomeren nur mäßige sterische Hinderung zeigen[44]. Dies ist im übrigen der Grund, warum wir uns im Abschnitt IX auf die Darstellung der trans-4-Trimethylsilylbutadiene beschränkten und auf die cis-Diene verzichteten, denn die Verhältnisse bei t-Butyl-Gruppen lassen sich bei der Diskussion von sterischen Faktoren glänzend auf Trimethylsilyl-Gruppen übertragen, so daß man hier voraussagen kann, daß die cis-4-Trimethylsilylbutadiene bei Diels-Alder-Reaktionen wohl kaum reagieren werden.

Um zu zeigen, daß die von uns dargestellten trans-4-Trimethylsilylbutadiene recht brauchbare Diene darstellen, versetzten wir trans-(3-Trimethylsilyl-2-prope-

nyliden)cyclohexan (59) mit Tetracyanoethen (67) und erhielten nach einstündigem Erhitzen in Toluol 68 in recht beachtlicher Ausbeute, wenn man bedenkt, daß 59 ein 1,1,4-trisubstituiertes Butadien ist.



67



68

4,4,5,5-Tetracyano-3-trimethylsilyl-spiro [5.5] undec-1-en (68) zeigt ein sehr einfaches ^{1}H-NMR-Spektrum, bei dem beide Vinyl- und das Allylproton separiert sind und nahezu nach erster Ordnung koppeln.

Wir glauben nun, daß wir mit dem Phosphoniumsalz 56 einen neuen Baustein für den präparativen Chemiker anbieten können, der Zugang zu vielen interessanten Verbindungen ermöglicht, die auf anderen Wegen viel schwieriger zu erhalten wären.

Experimenteller Teil

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät SMP-20 der Firma Büchi (nach Dr. Tottoli) im offenen Röhrchen bestimmt.

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: 60 MHz A-60 A der Firma Varian, 80 MHz WP-80 der Firma Bruker und 100 MHz XL-100 der Firma Varian. Bei allen Aufnahmen diente Tetramethylsilan als innerer Standard.

Für die massenspektrometrischen Analysen stand ein Gerät der Firma Varian MAT CH-5, erforderlichenfalls gekoppelt mit einem Gaschromatographen HP-5750 der Firma Hewlett-Packard, zur Verfügung.

Die IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer F 521 der Firma Perkin-Elmer gemessen.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einem HP 5710 A der Firma Hewlett-Packard durchgeführt. Als stationäre Phase diente Silicongummi (SE 30, SE 52) auf Chromosorb 80-100 mesh bei einer Säulendimension von 6 ft x 1/4" (Glas).

Die elementaranalytischen Bestimmungen wurden im Laboratorium der Firma A.Bernhardt, Engelskirchen, bzw. im Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

1. Trimethylsilylmethylentriphenylphosphoran (1)

Ausgehend von Trimethylchlorsilan gelangt man über drei Stufen [45-47] zu Iodmethyltrimethylsilan (5), das mit Triphenylphosphin zum Trimethylsilylmethyltriphenylphosphoniumiodid [5] umgesetzt wird, woraus man mittels Butyllithium 1 erhält.

2. N-Phenylbenzophenonimin (2)

erhält man nach Billmann und Tai[48] aus Benzophenon und Anilin in Gegenwart von Bromwasserstoff.

3. 1-Brom-3-trimethylsilylpropan (13) und 1-Brom-4-trimethylsilylbutan (14)

Hier fand die generelle Methode von Speier [19] zur Darstellung von Trimethylsilylalkanolen Anwendung, worauf sich die Bromierung nach Sommer [20] anschloß.

4. 9-(Diphenylmethylen)-10-anthron (28)

Bei der Umsetzung von 10-Anthron mit Dichlordiphenylmethan[24] ist zu beachten, daß 28 entgegen der Angaben von Padova[23] nicht rot, sondern gelb gefärbt ist.

5. 1,1-Diphenyl-1-buten (39), 1,1-Diphenyl-1,3-butadien (41) und 1,1-Diphenyl-1-propen (42)

Nach der Addition der Grignard-Verbindungen von Propyl-, Allyl- und Ethylbromid an Benzophenon erhält man Carbinole[49], die durch Vakuumdestillation in Gegenwart von 20 Gew.-% Kaliumdisulfat in die Olefine überführt werden.

6. Trimethylsilan

erhält man aus Trimethylchlorsilan und Lithiumaluminiumhydrid nach der Vorschrift von Stewart[50].

7. trans-1-Trimethylsilyl-1-propen-3-ol (54)

Nach einer verbesserten Vorschrift von Jäger[37] erhielten wir 1-Trimethylsilyl-1-propin-3-ol (53), wobei wir bei einem 2-molaren Ansatz die Ausbeute um fast 50% steigern konnten, was wir auf sorgfältiges Abdestillieren der in großen Mengen anfallenden Lösungsmittel zurückführen. Zusätzlich sei vermerkt, daß dem Autor bei der Berechnung der Ausbeute ein Fehler unterlaufen ist.

Die von uns abgeänderte Vorschrift[39] zur Reduktion von 53 soll im folgenden beschrieben werden:

Zu 10 g (0.26 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 1 l absol. THF werden unter Eiskühlung im Verlauf einer Stunde 67 g (0.52 mol) 53 in 150 ml THF getropft. Anschließend wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure und Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel langsam über eine 50 cm-Spiegelkolonne abdestilliert. Vakuumdestillation des Rückstandes ergibt 52.4 g (77.4 %) reines 54 vom Siedepunkt 59 - 60 °C/ 6 Torr (Lit.[39] 74 - 76 °C/ 5 Torr).

8. Chlormethyltrimethylsilan

ist Zwischenstufe bei der Darstellung von 1.

9. 9-Allyl-9-fluorenol (65)

erhält man durch Reaktion von Allylmagnesiumbromid und Fluorenon[49].

Beschreibung der Versuche

1. Versuch zur Darstellung von 1,1-Diphenyl-2-trimethylsilylethen

Unter trockenem Stickstoff werden 47.6 g (0.1 mol) Trimethylsilylmethyltriphenylphosphoniumiodid in 250 ml Ether aufgeschlämmt und mit 61 ml (0.1 mol) Butyllithiumlösung*) versetzt. Nach einstündigem Rühren werden 25.7 g (0.1 mol) N-Phenylbenzophenonimin (2), gelöst in 250 ml absol. Dekalin, zugetropft. Nach Abdestillieren von Ether und Hexan erwärmten wir 16 h auf 200°C. Gaschromatogramme des hydrolysierten Reaktionsgemisches zeigten an verschiedenen Säulenmaterialien keine Veränderung der Retentionszeit bei Vergleich mit reinem 2.

2. Darstellung von ω-Trimethylsilylalkyltriphenylphosphoniumbromiden

Eine Lösung von 0.15 mol ω-Bromalkyltrimethylsilan (29.3 g 13 und 31.4 g 14) und 42 g (0.16 mol) Triphenylphosphin in 500 ml absol. Toluol wird 40 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Das abfiltrierte Salz wird zum Schluß mit 500 ml heißem Toluol gewaschen.

a) 3-Trimethylsilylpropyltriphenylphosphoniumbromid (15)

Ausb. 62.1 g (90.5 %) Schmp. 234 - 236 °C

IR (KBr) : 3040 (=C–H), 1245 (TMS), 1100 cm^{-1} (P-Aromat)

^{1}H-NMR ([D_7]-DMF) δ : –0.15 (s; 9H, TMS), 0.5 - 1.0 (m; 2H, CH_2–TMS), 1.35 - 2.0 (m; 2H, CH_2–CH_2–CH_2), 3.5 - 4.1 (m; 2H, CH_2–P), 7.65 - 8.15 (m; 15H, Aromat-H)

*) 15%ige Lösung in Hexan mit der Dichte d = 0.70 g/ml

MS (70 eV); m/e : 376 (4%; $(M - HBr)^+$), 262 (100%; Ph_3P^+), 73 (37%; TMS^+)

$C_{24}H_{30}BrPSi$ (457.48) Ber. C 63.01 H 6.61

Gef. C 63.05 H 6.38

b) 4-Trimethylsilylbutyltriphenylphosphoniumbromid (16)

Ausb. 62.4 g (88.2 %) Schmp. 164 - 165 °C

IR (KBr) : 3030 (=C–H), 1250 (TMS), 1100 cm^{-1} (P-Aromat)

^{1}H-NMR ([D_7]-DMF) δ : –0.1 (s; 9H, TMS), 0.35 - 0.8 (m; 2H, CH_2-TMS), 1.4 - 1.9 (m; 4H, CH_2-CH_2-CH_2-CH_2), 3.5 - 4.1 (m; 2H, CH_2-P), 7.6 - 8.5 (m; 15H, Aromat-H)

MS (70 eV); m/e : 390 (6%; $(M - HBr)^+$), 262 (100%; Ph_3P^+), 73 (33%; TMS^+)

$C_{25}H_{32}BrPSi$ (471.50) Ber. C 63.69 H 6.84

Gef. C 63.55 H 6.64

3. Reaktionen von 3-Trimethylsilylpropylidentriphenylphosphoran (7) mit Ketonen

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Nach Spülen der Apparatur mit trockenen Stickstoff werden 45.8 g (0.1 mol) 15 in 250 ml absol. Ether mit 61 ml (0.1 mol) Butyllithiumlösung versetzt und eine Stunde gerührt. Anschließend wird im Verlauf von 30 Minuten 0.1 mol Aceton (17), Cyclohexanon (18), Benzophenon (19), Fluorenon (20) und 9-(Diphenylmethylen)-10-anthron (28) in 250 ml Ether zugetropft, wobei sich die Lösung leicht erwärmt. Nach Rühren über Nacht wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt und dann hydrolysiert. Das Lösungsmittelgemisch wird durch 250 ml Pentan ersetzt, damit bei Tiefkühlung schwerlösliches Ph_3PO ausfallen kann. Zum Schluß destilliert man das Pentan ab und rektifiziert.

a) 2-Methyl-5-trimethylsilylpent-2-en (21)

Ausb. 9.6 g (61.4 %) Sdp. 156 - 157° C n_D^{20} = 1.4302

IR (Film) : 2955 (–C–H), 1250 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : 0.0 (s; 9H, TMS), 0.45 - 0.75 (m; 2H, CH_2-TMS), 1.7 - 1.8 (m; 6H, 2 CH_3), 1.85 - 2.3 (m; 2H, Allyl-CH_2), 5.0 - 5.4 (m; 1H, Vinyl)

MS (70 eV) ; m/e : 156 (2%; M^+), 141 (1%; $(M - CH_3)^+$), 82 (17%; $(M - TMS\text{-}H)^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_9H_{20}Si$ (156.35) Ber. C 69.14 H 12.89 Si 17.96

Gef. C 68.96 H 12.74 Si 17.88

69.09 12.82 17.79

b) (3-Trimethylsilylpropyliden)cyclohexan (22)

Ausb. 13.5 g (68.7%) Sdp. 103 - 104°C/ 11 Torr n_D^{20} = 1.4676

IR (Film) : 2940 (–C–H), 1250 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : 0.05 (s; 9H, TMS), 0.4 - 0.7 (m; 2H, CH_2-TMS), 1.4 - 1.75 (m; 6H, Cyclohexyl-H), 1.9 - 2.3 (m; 6H, alle Allyl-H), 5.15 - 5.4 (m; 1H, Vinyl)

MS (70 eV); m/e : 196 (4%; M^+), 181 (1%; $(M - CH_3)^+$), 122 (11%; $(M - TMS\text{-}H)^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_{12}H_{24}Si$ (196.41) Ber. C 73.38 H 12.32

Gef. C 73.22 H 12.26

c) 1,1-Diphenyl-4-trimethylsilylbut-1-en (23)

Ausb. 20.7 g (73.8%) Sdp. 120 - 121°C/ 0.05 Torr n_D^{20} = 1.5878

IR (Film) : 3070, 3040 (=C–H), 1665, 1600 (C=C), 1250 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : –0.1 (s; 9H, TMS), 0.5 - 0.9 (m; 2H, CH_2-TMS), 2.05 - 2.5 (m; 2H, Allyl-H), 6.2 (t, J = 7.5 Hz; 1H, Vinyl-H), 7.1 - 7.6 (m; 10H, Aromat-H)

MS (70 eV); m/e : 280 (11%; M^+), 265 (1%; $(M - CH_3)^+$), 206 (8%; $(M - TMS\text{-}H)^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_{19}H_{24}Si$ (280.49) Ber. C 81.36 H 8.62 Si 10.01

Gef. C 81.40 H 8.43 Si 9.85

d) 2,3-Bis-(2-trimethylsilylethyl)-spiro[cyclopropan-1,9'-fluoren] (25)

Ausb. 15.0 g (76.4%) Sdp. 142 - 144°C/ 0.03 Torr

Schmp. 106°C (Ethanol)

IR (KBr) : 3050 (=C–H), 2945 (–C–H), 1625 (C=C), 1240 cm^{-1} (TMS)

^1H-NMR (CCl_4) δ : 0.0 (s; 18H, 2 TMS), 0.3 - 0.8 (m; 4H, 2 CH_2–TMS), 1.7 - 2.15 (m; 6H, Cyclopropan-H und $-CH_2$), 7.2 - 8.05 (m; 8H, Aromat-H)

MS (70 eV) ; m/e : 392 (3%; M^+), 377 (1%; $(M - CH_3)^+$), 278 (20%; $(M - C_2H_4\text{-}TMS)^+$), 204 (8%; $(278 - TMS\text{-}H)^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_{25}H_{36}Si_2$ (392.74) Ber. C 76.46 H 9.24 Si 14.30

Gef. C 76.55 H 9.05 Si 14.14

e) 9,10-Dihydro-9-(diphenylmethylen)-10-(3-trimethylsilylpropyliden)anthracen (29)

Hierbei wurde ein 0.02 molarer Ansatz durchgeführt. Statt durch Destillation trennten wir das Reaktionsgemisch mittels Säulenchromatographie (Säulenlänge 50 cm, Durchmesser 4 cm, Laufmittel Benzol/Hexan 7:3, stat. Phase Kieselgel 60 (35 - 70 mesh ASTM) der Fa. Merck, R_F = 0.82).

Ausb. 6.3 g (69.0%) Schmp. 127 - 129 °C

IR (KBr) : 3070, 3050, 3015 (=C–H), 1590, 1480 (C=C), 1240 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : 0.03 (s; 9H, TMS), 0.8 - 1.1 (m; 2H, -CH_2-TMS), 2.5 - 2.9 (m; 2H, Allyl-H), 6.0 - 6.3 (m; 1H, Vinyl-H), 6.7 - 7.7 (m; 18H, Aromat-H)

MS (70 eV) m/e : 456 (64%; M^+), 382 (25%; $(M - TMS\text{-}H)^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_{33}H_{32}Si$ (456.71) Ber. C 87.75 H 6.55 Si 5.70
Gef. C 87.42 H 6.59 Si 6.03

4. Darstellung von 1,1-Diphenyl-5-trimethylsilylpent-1-en (30)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift unter Punkt 3 versetzten wir 47.2 g (0.1 mol) 16 mit der entsprechenden Menge Butyllithiumlösung und anschließend mit 18.2 g (0.1 mol) Benzophenon (19).

Ausb. 19.2 g (65.2%) Sdp. 127 - 128°C/ 0.06 Torr

n_D^{20} = 1.5569

IR (Film) : 3075, 3050, 3015 (=C–H), 1655, 1590 (C=C), 1240 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR (CCl_4) δ : –0.05 (s; 9H, TMS), 0.3 - 0.6 (m; 2H, $\underline{CH_2}$–TMS), 1.25 - 1.65 (m; 2H, CH_2–$\underline{CH_2}$–CH_2), 2.0 - 2.3 (m; 2H, Allyl-H), 6.2 (t, J = 7.5 Hz; 1H, Vinyl-H), 7.2 - 7.6 (m; 10H, Aromat-H)

MS (70 eV) ; m/e : 294 (21%; M^+), 279 (4%; $(M - CH_3)^+$), 193 (13%; $Ph_2C{=}CH{-}CH_2^+$), 101 (27%; $CH_2{-}CH_2{-}TMS^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_{20}H_{26}Si$ (294.51) Ber. C 81.57 H 8.90 Si 9.54

Gef. C 81.66 H 8.83 Si 9.68

5. Darstellung von 9-(3-Trimethylsilylpropyliden)fluoren (24) und seine Weiterreaktion mit Maleinsäureanhydrid

a) 9-(3-Trimethylsilylpropyl)-9-fluorenol (31)

Zu der Grignard-Verbindung aus 12.2 g (0.5 mol) Magnesium und 97.6 g (0.5 mol) 13 in 400 ml Ether wird im Verlauf von zwei Stunden eine Lösung von 90.1 g (0.5 mol) Fluorenon in 500 ml Ether getropft. Man läßt 2 h unter Rückfluß sieden,

hydrolysiert unter Zusatz von verd. Schwefelsäure und wäscht mit $NaHCO_3$-Lösung. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 zieht man den Ether am Rotationsverdampfer ab. Den Rückstand versetzt man mit einer heißen Mischung aus 100 ml Benzol und 1 l Hexan. Nach dem Erkalten bleibt die Lösung zwei Tage im Tiefkühlschrank, wobei 9-Fluorenol ausfällt, das durch Grignard-Reduktion entstanden ist. Man filtriert die kalte Lösung und zieht erneut das Lösungsmittel ab. Nach Zugabe von 400 ml heißem Hexan wird die Lösung erneut 2 d tiefgekühlt. Ausgefallenes 31 wird abfiltriert und umkristallisiert.

Ausb. 57.3 g (38.7%) Schmp. 79 - 80 °C (Methanol)

IR (KBr) : 3300 (breit, –OH), 3055, 3035, 3015 (=C–H), 1600 (C=C), 1235 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : –0.15 (s; 9H, TMS), 0.15 - 0.45 (m; 2H, CH_2-TMS), 0.7 - 1.2 (m; 2H, CH_2–CH_2–CH_2), 1.9 - 2.2 (m; 2H, CH_2–C–O), 2.5 (s; 1H, OH), 7.25 - 7.7 (m; 8H, Aromat-H)

MS (70 eV) ; m/e : 296 (11%; M^+), 181 (100%; analog zur Benzylspaltung, $(M - C_3H_6TMS)^+$), 152 (11%; Biphenylen$^+$), 73 (23%; TMS^+)

$C_{19}H_{24}OSi$ (296.49) Ber. C 76.97 H 8.16
Gef. C 76.85 H 8.00

b) 9-(3-Trimethylsilylpropyliden)fluoren (24)

29.6 g (0.1 mol) 31 werden mit 15.0 g (0.06 mol) Kaliumdisulfat ($K_2S_2O_7$) vermischt und 30 min auf 160 - 180 °C erhitzt. Anschließend wird sofort im Vakuum destilliert und umkristallisiert.

Ausb. 17.2 g (61.8%) Sdp. 147 - 150 °C/ 0.02 Torr
Schmp. 51 - 52 °C (Methanol)

IR (KBr) : 3035 (=C–H), 1620 (C=C), 1250 cm^{-1}(TMS)

^{1}H-NMR (CCl_4) δ : 0.1 (s; 9H, TMS), 0.75 - 1.05 (m; 2H, CH_2-TMS), 2.65 - 3.1 (m; 2H, Allyl-H), 6.75 (t, J = 7.5 Hz; 1H, Vinyl-H), 7.25 - 8.0 (m; 8H, Aromat-H)

MS (70 eV) ; m/e : 278 (10%; M^+), 263 (1%; $(M - CH_3)^+$), 204 (7%; $(M - TMS\text{-}H)^+$), 191 (4%; Allylspaltung, $(M - CH_2\text{-}TMS)^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_{19}H_{22}Si$ (278.47) Ber. C 81.95 H 7.96 Si 10.09
Gef. C 81.76 H 7.78 Si 10.05

c) 1-(2-Trimethylsilylethyl)fluoranthen-2,3-dicarbonsäureanhydrid (32)

7.0 g (0.025 mol) 24 und 2.5 g (0.025 mol) frisch sublimiertes Maleinsäureanhydrid in 100 ml Nitrobenzol werden 3 h bei 120 °C gerührt. Danach zieht man das

Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum vollständig ab und kristallisiert zweimal aus Acetanhydrid um, wobei man 32 in goldfarbenen Schuppen erhält.

Ausb. 2.9 g (31.1%) Schmp. 260 °C

IR (KBr) : 3080, 3050 (=C–H), 1825, 1760 (Carbonsäureanhydrid), 1245 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR : 32 ist in keinem der uns zur Verfügung stehenden deuterierten Lösungsmittel ausreichend löslich.

MS (70 eV) ; m/e : 372 (33%; M^+), 357 (92%; $(M - CH_3)^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_{23}H_{20}O_3Si$ (372.50) Ber. C 74.16 H 5.41

Gef. C 73.99 H 5.50

6. Umsetzungen von 1,1-Diphenyl-1-alkenen mit N-Bromsuccinimid (38)

a) (E/Z)-4-Brom-1,1-diphenyl-4-trimethylsilyl-1,3-butadien (37)

28.0 g (0.1 mol) 23 und 17.8 g (0.1 mol) 38 in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff werden unter Zusatz einer Spatelspitze Azo-bis-isobutyronitril unter Rückfluß erhitzt, bis 38 vollständig reagiert hat (ca. 20 min). Nach Filtration der heißen Lösung fällt 37 beim Abkühlen aus. Es wird aus Benzin (100 - 140 °C) umkristallisiert.

Ausb. 12.7 g (71.1%) Schmp. 131 - 132 °C

IR (KBr) : 3045, 3015 (=C–H), 1600 (C=C), 1245 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : 0.15 (s; 9H, TMS), 6.85 (d, J = 11 Hz; 1H, Vinyl-H), 7.15 (d, J = 11 Hz; 1H, Vinyl-H), 7.15 - 7.5 (m; 10H, Aromat-H)

MS (70 eV) ; m/e : 356 (4%; M^+), 282 (2%; $(M - TMS\text{-}H)^+$), 203 (11%; $(282 - Br)^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_{19}H_{21}BrSi$ (357.37) Ber. C 63.86 H 5.92

Gef. C 64.09 H 6.03

b) cis/trans-4-Brom-1,1-diphenyl-1,3-butadien (40)

21.0 g (0.1 mol) 1,1-Diphenyl-1-buten (39), 17.8 g (0.1 mol) 38 und eine Spatelspitze Azo-bis-isobutyronitril werden in 200 ml CCl_4 gegeben und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Vielfache Umkristallisation aus verschiedenen Gemischen von Hexan und Toluol ergibt Kristalle mit einem Schmelzbereich zwischen 62 und 70°C. Verschiedene Versuche, durch Säulenchromatographie (stat. Phase: Kieselgel, Aluminiumoxid) 40 rein zu isolieren, führten zu keinem Erfolg. Von der durch Umkristallisation erhaltenen Probe mit dem höchsten Gehalt an 40 wurde ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen, das im Bereich der Vinylprotonen ein Dublett bei δ = 6.2 ppm mit der Kopplungskonstanten J = 10.5 Hz aufweist. Dieses Resonanz-Signal und das Massenspektrum mit dem Molekülion 284 belegen die Struktur von 40.

c) Umsetzung von 1,1-Diphenyl-1,3-butadien (41) mit elementarem Brom

In einem Reagenzglasversuch wird 1.0 g 41 in wenig CCl_4 tropfenweise mit einer verdünnten Lösung von Brom in CCl_4 versetzt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Nach dem Entfernen von überschüssigem Brom und dem Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ergibt die Probe ein mit 40 absolut identisches ^{1}H-NMR-Spektrum.

d) Umsetzung von 1,1-Diphenyl-1-propen (42) mit 38

9.7 g (0.05 mol) 42 und 8.9 g (0.05 mol) 38 in 100 ml CCl_4 werden nach Zugabe einer Spatelspitze Azo-bis-isobutyronitril 10 h unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Säulenlänge 50 cm, Durchmesser 4 cm, Kieselgel 60, 35 - 70 mesh ASTM, Fa. Merck, Laufmittel Hexan/Essigsäureethylester 10:1) getrennt, wobei nur 3-Brom-1,1-diphenyl-1-propen (44) rein erhalten wurde. Zur Unterscheidung von 3-Brom-3,3-diphenyl-1-propen genügte das ^{1}H-NMR-Spektrum, da nur 44 über ein Vinyl- (t, J = 8.5 Hz) und zwei Allylprotonen (d, J = 8.5 Hz) verfügt.

7. Versuch zur Darstellung eines 1,1-Dialkyl-2-trimethylsilyl-1,3-butadiens

Unter trockenem Stickstoff werden 76.7 g (0.2 mol) Allyltriphenylphosphoniumbromid in 400 ml Ether mit 122 ml (0.2 mol) Butyllithiumlösung versetzt. Nach einer Stunde werden 21.7 g (0.2 mol) Trimethylchlorsilan zugetropft, worauf so lange unter Rückfluß erhitzt wird, bis die rote Farbe des Ylids verschwunden ist.

Nun werden wiederum 122 ml (0.2 mol) Butyllithiumlösung und nach einer weiteren Stunde 19.6 g (0.2 mol) Cyclohexanon zugetropft. Nach der unter Punkt 3. beschriebenen Aufarbeitung erhielten wir nach langwieriger Destillation (30 h) (3-Trimethylsilyl-2-propenyliden)cyclohexan (59), dessen physikalische Daten in 10.b) aufgeführt sind.

Ausb. 2.1 g (5.4%)

8. Umsetzungen von Propargylhalogeniden mit Trimethylsilan

0.5 mol Propargylhalogenid, 37.1 g (0.5 mol) Trimethylsilan und fünf Tropfen Hexachloroplatinsäure in Isopropanol werden unter 5 bar Stickstoff in einem 300-ml-Tischautoklaven der Fa. Roth, versehen mit Teflondichtungen, auf 70 - 100°C erwärmt. Bei 70°C stellt man nach 72 h keine nennenswerte Ausbeute an Trimethylsilylalken fest (laut GC/MS sogar ein Isomerengemisch !), während alle anderen Ansätze nicht unter Kontrolle gehalten werden können.

9. Darstellung von trans-3-Trimethylsilyl-2-propenyltriphenylphosphoniumbromid (56)

18 g (0.066 mol) Phosphortribromid, 10 ml Benzol und 1 ml Pyridin werden auf –5°C gekühlt und tropfenweise mit einer Mischung von 26 g (0.2 mol) trans-1-Trimethylsilyl-1-propen-3-ol (54) und 3 ml Pyridin versetzt. Es wird 1 h bei –5°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Destillation aus dem Reaktionskolben ergibt 28.1 g Gemisch von trans-3-Brom-1-trimethylsilyl-1-propen (55) und 3-Brom-3-trimethylsilyl-1-propen (48) vom Siedepunkt 55°C/12 Torr. Die

Mischung gibt man sofort zu 42 g (0.16 mol) Triphenylphosphin in 400 ml Toluol und rührt 16 h unter Lichtausschluß. Anschließend wird filtriert und mit heißem Toluol gewaschen.

Ausb. 58.6 g (64.3%) Schmp. 176 - 177 °C

IR (KBr) : 3040, 3000 (=C–H), 1605, 1585 (C=C), 1245 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ([D_7]-DMF) δ : –0.05 (s; 9H, TMS), 2.7 - 3.2 (m; 2H, CH_2), 5.05 - 5.25 (m; 1H, Vinyl-H), 6.1 - 6.3 (m; 1H, Vinyl-H), 7.8 - 8.3 (m; 15H, Aromat-H)

MS (70 eV) ; m/e : 374 (32%; $(M - HBr)^+$), 359 (5%; $(374 - CH_3)^+$), 301 (10%; $(374 - TMS)^+$), 262 (30%; Ph_3P^+), 73 (100%; TMS^+)

$C_{24}H_{28}BrPSi$ (455.46) Ber. C 63.29 H 6.20
Gef. C 63.38 H 6.08

10. Darstellung der trans-4-Trimethylsilyl-1,3-butadiene

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Unter Stickstoffatmosphäre tropft man zu 45.5 g (0.1 mol) trans-3-Trimethylsilyl-2-propenyltriphenylphosphoniumbromid (56) in 250 ml Ether im Verlauf von 30 min 61 ml (0.1 mol) Butyllithiumlösung und rührt eine Stunde. Nach Zugabe

von 0.1 mol Keton 17 - 20 in 50 ml Ether wird über Nacht weitergerührt. Anschließend erwärmt man eine Stunde unter Rückfluß, hydrolysiert und ersetzt das Lösungsmittelgemisch durch 300 ml Pentan. Nach Tiefkühlen und Abfiltrieren destilliert man vom Pentan ab und rektifiziert im Vakuum.

a) trans-4-Methyl-1-trimethylsilyl-1,3-pentadien (58)

Ausb. 9.7 g (62.9%) Sdp. 99 °C/ 95 Torr

n_D^{20} = 1.4617

IR (Film) : 2950 (–C–H), 1690, 1640 (C=C), 1245 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : 0.05 (s; 9H, TMS), 1.75 - 1.85 (m; 6H, 2 CH_3), 5.7 (d, J = 18.5 Hz; 1H, =C<u>H</u>–TMS), 5.75 - 6.05 (m; 1H, C<u>H</u>=C–CH_3), 6.55 - 7.05 (dd, J = 18.5 und 10.5 Hz; 1H, =CH–C<u>H</u>= =CH)

MS (70 eV) ; m/e : 154 (34%; M^+), 139 (70%; $(M - CH_3)^+$), 99 (30%; $C_2H_2TMS^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_9H_{18}Si$ (154.33) Ber. C 70.04 H 11.76 Si 18.20

Gef. C 69.86 H 11.63 Si 18.04

b) trans-(3-Trimethylsilyl-2-propenyliden)cyclohexan (59)

Ausb. 13.2 g (67.9%) Sdp. 117 - 118 °C/ 11 Torr

n_D^{20} = 1.4943

IR (Film) : 3000 (=C–H), 1640 (C=C), 1245 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : 0.05 (s; 9H, TMS), 1.45 - 1.75 (m; 6H, nicht-Allyl-Cyclohexanprotonen), 2.05 - 2.55 (m; 4H, Allyl-H), 5.9 (d, J = 18.5 Hz; 1H, =C<u>H</u>–TMS), 5.9 - 6.2 (m; 1H, C<u>H</u>–CH=CH), 6.85 - 7.3 (dd, J = 18.5 und 11 Hz; 1H, CH–C<u>H</u>==CH)

MS (70 eV) ; m/e : 194 (10%; M^+), 179 (5%; $M - CH_3)^+$), 120 (22%; $(M - TMS\text{-}H)^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_{12}H_{22}Si$ (194.39)

Ber.	C	74.14	H	11.41	Si 14.45
Gef.	C	74.17	H	11.46	Si 14.31
		74.02		11.35	14.37

c) trans-1,1-Diphenyl-4-trimethylsilyl-1,3-butadien (<u>60</u>)

Ausb. 20.8 g (74.6%) Sdp. 123 - 125 °C/ 0.06 Torr

n_D^{20} = 1.6021

IR (Film) : 3050, 3015 (=C–H), 1600 (C=C), 1245 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : 0.0 (s; 9H, TMS), 6.0 - 6.3 (m; 1H, Vinyl-H), 6.55 - 6.9 (m; 2H, Vinyl-H), 7.15 - 7.5 (m; 10H, Aromat-H)

MS (70 eV) ; m/e : 278 (10%; M^+), 204 (67%; $(M - TMSH)^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_{19}H_{22}Si$ (278.47) Ber. C 81.95 H 7.96 Si 10.09

Gef. C 81.89 H 8.03 Si 10.18

d) trans-(3-Trimethylsilyl-2-propenyliden)fluoren (61)

Ausb. 18.2 g (65.8%) Sdp. 155 - 157 °C/ 0.05 Torr

IR (Film) : 3040 (=C–H), 1625, 1600 (C=C), 1245 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : 0.2 (s; 9H, TMS), 6.3 (d, J = 17.5 Hz; 1H, =C<u>H</u>–TMS), 6.9 - 8.0 (breites m; 10H, 2 Vinyl- und 8 Aromaten-Protonen)

MS (70 eV) ; m/e : 276 (46%; M^+), 261 (17%; $(M - CH_3)^+$), 202 (72%; $(M - TMS\text{-}H)^+$), 73 (100%; TMS^+)

$C_{19}H_{20}Si$ (276.46) Ber. C 82.55 H 7.29 Si 10.16

Gef. C 82.43 H 7.20 Si 9.98

11. Versuche zur Darstellung von 9-(Trimethylsilylmethylen)fluoren (64)

a) 9-Trimethylsilylmethyl-9-fluorenol (63)

Die Grignard-Verbindung aus 28.4 g (0.3 mol) Chlormethyltrimethylsilan und 7.3 g (0.3 mol) Magnesium in 500 ml Ether läßt man nach Zugabe von 54.1 g (0.3 mol) Fluorenon (20) in 250 ml Ether 1 h unter Rückfluß sieden, hydrolysiert mit verd. Schwefelsäure und trocknet über Natriumsulfat. Das nach Abziehen des Ethers verbleibende Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 62.7 g (77.9%) Schmp. 124.5 - 125.5 °C

IR (KBr) : 3300 (breit, –O–H), 3060, 3000 (=C–H), 1245 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : 0.1 (s; 9H, TMS), 1.6 (s; 2H, CH_2), 2.7 (s; 1H, O–H), 7.2 - 7.7 (m; 8H, Aromat-H)

MS (70 eV) ; m/e : 268 (18%; M^+), 253 (3%; $(M - CH_3)^+$), 181 (100%; analog zur Benzylspaltung, $M - CH_2$-TMS)$^+$), 73 (28%; TMS^+)

$C_{17}H_{20}OSi$ (268.43) Ber. C 76.07 H 7.51

Gef. C 75.92 H 7.39

b) Alle Versuche, 9-(Trimethylsilymethylen)fluoren (64) aus 63 herzustellen, schlugen fehl, so unter anderem das Dehydratisieren mit Schwefelsäure, mit Phosphorpentoxid und beim Schmelzen mit Kaliumdisulfat. Einzig bei der Reaktion mit

Thionylchlorid in Triethylamin ließ sich 64 durch GC-gekoppelte Massenspektrometrie in Spuren nachweisen.

12. 5-(9-Fluorenylidenmethyl)-spiro[cyclohex-2-en-1,9'-fluoren] (66)

22.2 g (0.1 mol) 9-Allyl-9-fluorenol (65) und 10 g (0.04 mol) fein gemörsertes Kaliumdisulfat werden im Ölbad 2 h unter Rühren auf 200 - 220 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mehrfach mit Toluol extrahiert. Die Auszüge werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Toluols am Rotationverdampfer wird aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausb. 10.4 g (50.9%) Schmp. 139 °C

IR (KBr) : 3040, 3015 (=C–H), 1635, 1605 cm^{-1} (C=C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : 2.3 (m; 2H, CH_2 am Spiro-C-Atom), 2.6 (m; 2H, Allyl-CH_2), 4.05 (m; 1H, Allyl-CH), 5.35 - 5.6 (m; 1H, C<u>H</u>=CH–CH_2), 5.8 (d, J = 9.5 Hz; 1H, Fulvenproton), 6.0 - 6.3 (m; 1H, CH=C<u>H</u>–CH_2), 6.85 - 7.85 (m; 16H, Aromat-H)

MS (70 eV) ; m/e : 408 (9%; M^+), 204 (100%; Retro-Diels-Alder zum Monomeren), 203 (64%)

$C_{32}H_{24}$ (408.55) Ber. C 94.08 H 5.92

Gef. C 93.90 H 5.97

13. 4,4,5,5-Tetracyano-3-trimethylsilyl-spiro[5.5]-undec-1-en (68)

3.9 g (0.02 mol) trans-(3-Trimethylsilyl-2-propenyliden)cyclohexan (59) und 2.6 g (0.02 mol) Tetracyanoethen (67) werden 90 min in 50 ml Benzol unter Rückfluß erwärmt und nach dem Einengen chromatographiert (Säulenlänge 30 cm, Durchmesser 4 cm, Kieselgel 60, 35 - 70 mesh ASTM der Fa. Merck, Laufmittel Benzol, $R_F = 0.53$).

Ausb. 4.3 g (66.7%) Schmp. 127 °C

IR (KBr) : 2255 (–CN), 1660 (C=C), 1260 cm^{-1} (TMS)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ : 0.25 (s; 9H, TMS), 1.25 - 1.6 (m; 6H, Cyclohexyl-H), 1.85 - 2.2 (m; 4H, Cyclohexyl-H), 2.4 (d, J = 13 Hz; 1H, Allyl-H), 3.65 - 4.0 (dd, J = 9 und 13 Hz; 1H, CH=C<u>H</u>–CH), 5.0 (d, J = 9 Hz; 1H, C<u>H</u>=CH–CH)

MS (70 eV) ; m/e : 322 (1%; M^+), 307 (3%; $(M - CH_3)^+$), 181 (54%), 138 (26%), 73 (100%; TMS^+)

$C_{18}H_{22}N_4Si$ (322.49) Ber. C 67.04 H 6.88

Gef. C 67.24 H 6.90

Zusammenfassung

Die Wittig-Reaktion ist eine ausgezeichnete Methode zur Einführung von olefinischen Doppelbindungen. Umsetzungen mit Trimethylsilylmethylentriphenylphosphoran (1) hatten ergeben, daß mit Aldehyden die Silylolefine entstehen, während mit Ketonen eine Entsilylierung stattfindet. Da mit 2-Trimethylsilylethylidentriphenylphosphoran (4) eine normale Wittig-Reaktion beobachtet wurde, lag der Schluß nahe, daß silylierte Ylide dann ohne Verlust der Trimethylsilyl-Gruppe reagieren, wenn dieser Substituent nicht an das α-C-Atom gebunden ist. Diese Überlegung wurde bestätigt durch die Reaktionen der hier erstmals dargestellten Ylide 3-Trimethylsilylpropylidentriphenylphosphoran (7), 4-Trimethylsilylbutylidentriphenylphosphoran (8) und trans-3-Trimethylsilyl-2-propenylidentriphenylphosphoran (57) mit Ketonen, die generell unter Erhalt der Trimethylsilyl-Gruppe abliefen.

Wir erhielten bei den Umsetzungen von 7 mit Aceton (17), Cyclohexanon (18), Benzophenon (19) und 9-(Diphenylmethylen)-10-anthron (28) folgende Produkte: 2-Methyl-5-trimethylsilyl-2-penten (21), (3-Trimethylsilylpropyliden)cyclohexan (22), 1,1-Diphenyl-4-trimethylsilyl-1-buten (23) und 9,10-Dihydro-9-(diphenylmethylen)-10-(3-trimethylsilylpropyliden)anthracen (29). Die Reaktion von 7 mit Fluorenon (20) ergab das 2,3-Bis-(2-trimethylsilylethyl)-spiro[cyclopropan-1,9'-fluoren] (25). Bei 8 beschränkten wir uns auf die Reaktion mit 19 zum 1,1-Diphenyl-5-trimethylsilyl-1-penten (30), da gerade bei der Umsetzung von diesem Keton mit 1 Entsilylierung beobachtet worden war.

Das durch Wittig-Reaktion aus 7 und 20 nicht zugängliche 9-(3-Trimethylsilylpropyliden)fluoren (24) erhielten wir durch Dehydratisierung von 9-(3-Trimethylsilylpropyl)-9-fluorenol (31). 24 ließ sich in einer [4+2]-Cycloaddition mit Malein-

säureanhydrid in Nitrobenzol zum 1-(2-Trimethylsilylethyl)fluoranthen-2,3-dicarbonsäureanhydrid (32) umsetzen.

Die Reaktion von 23 mit N-Bromsuccinimid führte zum (E/Z)-4-Brom-1,1-diphenyl-4-trimethylsilyl-1,3-butadien (37), wofür eine plausible Reaktionsfolge angegeben werden kann.

Die Darstellung von trans-3-Trimethylsilyl-2-propenyltriphenylphosphoniumbromid (56) aus nicht isomerenfreiem trans-3-Brom-1-trimethylsilyl-1-propen (55) ermöglichte den Zugang zu trans-4-Trimethylsilyl-1,3-butadienen. Bei den Umsetzungen von 57 mit den Ketonen 17 - 20 erhielten wir: trans-4-Methyl-1-trimethylsilyl-1,3-pentadien (58), trans-(3-Trimethylsilyl-2-propenyliden)cyclohexan (59), trans-1,1-Diphenyl-4-trimethylsilyl-1,3-butadien (60) und trans-9-(3-Trimethylsilyl-2-propenyliden)fluoren (61).

Das überraschende Entstehen von 61 gab Anlaß zu der Annahme, daß Trimethylsilyl-Gruppen polarisierte Doppelbindungen 'desaktivieren' können. Eine Überprüfung dieses vermuteten Effektes scheiterte daran, daß sich 9-(Trimethylsilylmethyl)-9-fluorenol (63) nicht zu 9-(Trimethylsilylmethylen)fluoren (64) dehydratisieren ließ.

Bei dem Versuch zur Darstellung von 9-Allylidenfluoren (62) als Vergleichssubstanz erhielten wir 5-(9-Fluorenylidenmethyl)-spiro [cyclohex-2-en-1,9'-fluoren] (66), dessen Struktur durch Doppelresonanz-^{1}H-NMR-Spektroskopie bewiesen werden konnte.

Trans-4-Trimethylsilyl-1,3-butadiene sollten im Sinne der Diels-Alder-Reaktion recht brauchbare Dien-Komponenten sein. Dieses konnten wir belegen durch Umsetzung von 59 mit Tetracyanoethen, wobei in guter Ausbeute 4,4,5,5-Tetracyano-3-trimethylsilyl-spiro[5.5]undec-1-en (68) erhalten wurde.

Literaturverzeichnis

1) G.Wittig, Angew.Chem. 68, 505 (1956)

2) U.Schöllkopf, Angew.Chem. 71, 260 (1959)

3) A.W.Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New - London 1966

4) N.E.Miller, Inorg.Chem. 4, 1458 (1965)

5) H.Schmidbaur und W.Malisch, Chem.Ber. 103, 3007 (1970)

6) H.Schmidbaur und W.Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967)

7) H.Gilman und R.A.Tomasi, J.Org.Chem. 27, 3647 (1962)

8) D.R.Mathiason, Diss.Abstr. B27, 4294 (1967)

9) D.Seyferth und G.Singh, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4156 (1965)

10) H.Schmidbaur und H.Stühler, Angew.Chem. 85, 345 (1973)

11) W.J.Wedenejew, L.W.Gurwitsch, W.H.Kondratjew, W.A.Medwedew, und E.L.Frankewitsch, Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971

12) H.J.Bestmann und F.Seng, Angew.Chem. 75, 475 (1963)

13) H.J.Bestmann, Pure & Appl.Chem. 52, 771 (1980)

14) A.G.Brooke und S.A.Fieldhouse, J.Organomet.Chem. 10, 235 (1967)

15) T.H.Chan und I.Fleming, Synthesis 1979, 761

16) C.Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworth, London 1960

17) D.Seyferth, K.R.Wursthorn und R.E.Mammarella, J.Org.Chem. 42, 3104 (1977)

18) H.J.Bestmann und H.Schulz, Tetrahedron Lett. 4, 5 (1960)

19) J.L.Speier, J.Amer.Chem.Soc. 74, 1003 (1952)

20) L.H.Sommer, R.E.van Strien und F.C.Whitmore, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3056 (1949)

21) H.J.Bestmann und F.Seng, Angew.Chem. 74, 154 (1962)

22) O.Bayer in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 7/3c S. 275, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1979

23) R.Padova, C.R.Acad.Sci. 143, 121 (1906)

24) E.Clar und W.Müller, Ber.dtsch.chem.Ges. 63, 871 (1930)

25) N.Campbell und H.Wang, J.Chem.Soc. 1949, 1513

26) A.Ottolenghi, M.Fridkin und A.Zilkha, Can.J.Chem. 41, 2977 (1963)

27) H.Günther, NMR-Spektroskopie, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1973

28) W.Brügel, Kernresonanzspektrum und chemische Konstitution, Steinkopf-Verlag, Darmstadt 1967

29) H.von Brachel und U.Bahr in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 5/1c S. 87 - 92, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1970

30) K.Ziegler, A.Späth, E.Schaaf, W.Schumann und E.Winkelmann, Liebigs Ann.Chem. 551, 80 (1942)

31) G.Valkanas und E.S.Waight, J.Chem.Soc. 1959, 2720

32) H.J.Bestmann und H.Schulz, Liebigs Ann.Chem. 674, 11 (1964)

33) D.Seyferth und R.E.Mammarella, J.Organomet.Chem. 156, 279 (1978)

34) V.F.Mironov, Dokl.Akad.NaukSSSR 153, 848 (1963); engl. Übersetzung: Dokl.Chem. 153, 990 (1963)

35) J.G.Duboudin, B.Jousseaume und M.Pinet-Vallier, J.Organomet.Chem. 172, 1 (1979)

36) K.H.Pannell, M.F.Lappert und K.Stanley, J.Organomet.Chem. 112, 37 (1976)

37) V.Jäger in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 5/2a S. 392, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1977

38) S.Arora und I.K.Ugi in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 5/1b S. 784, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1972

39) N.I.Nesterov, N.N.Belyaev, M.D.Stadnichuk und A.A.Petrov, J.Gen.Chem. USSR 47, 1254 (1977)

40) D.H.Lo und M.A.Whitehead,Tetrahedron 25, 2615 (1969)

41) S.Umemoto, Jap.Pat. 19,334 (1965); ref. Chem.Abstr. 63, 16277e (1965)

42) T.Holm, ActaChem.Scand. 17, 2437 (1963)

43) K.Alder und M.Schumacher, Fortschr.Chem.org.Naturst. 10, 15 (1953)

44) H.Wollweber in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 5/1c S. 1016, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1970

45) R.H.Krieble und J.R.Elliot, J.Amer.Chem.Soc. 67, 1810 (1945)

46) L.Birkofer und A.Ritter, Liebigs Ann.Chem. 612, 32 (1957)

47) F.C.Whitmore und L.H.Sommer, J.Amer.Chem.Soc. 68, 481 (1946)

48) J.H.Billmann und K.M.Tai, J.Org.Chem. 23, 535 (1958)

49) M.S.Kharasch und S.Weinhouse, J.Org.Chem. 1, 209 (1936)

50) O.W.Stewart und O.R.Pierce, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1916 (1961)

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Leonhard Birkofer,

gilt mein besonderer Dank für das wohlwollende Interesse, mit dem er diese Arbeit begleitete. Durch sein mir erwiesenes Vertrauen fühle ich mich ihm besonders verpflichtet.

Allen Mitarbeitern des Instituts, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Lebenslauf

Am 28.9.1950 wurde ich, Jürgen Kittler, als zweites Kind der Eheleute Paul und Charlotte Kittler in Düsseldorf geboren.
Ab Ostern 1957 besuchte ich die Volksschule und ab 1961 das Städt. Lessing-Gymnasium in Düsseldorf, wo ich im Sommer 1969 die Reifeprüfung ablegte.

Nach dem Grundwehrdienst begann ich im WS 70/71 das Chemiestudium an der Universität Düsseldorf und legte im Juni 1973 die Diplomchemiker-Vorprüfung ab. Im Juli 1976 bestand ich das mündliche Diplomchemiker-Hauptexamen, das mit der Diplomarbeit im Juni 1977 abgeschlossen wurde.
Seit März 1979 bin ich verheiratet.

Die experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden von Januar 1978 bis August 1981 unter der Anleitung von Prof. Dr. L. Birkofer im Institut für Organische Chemie I der Universität Düsseldorf durchgeführt.
In diesem Institut wurde ich ab 1974 als studentische / wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt. Seit Juni 1979 bin ich mit der Verwaltung einer planmäßigen Assistentenstelle betraut.

FOTODRUCK J. MAINZ — Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen